

BEST AVAILABLE COPY**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11)Publication number : 2002-030208

(43)Date of publication of application : 31.01.2002

(51)Int.Cl.	C08L 67/04
	C08G 63/06
	C08G 63/91
	C08J 5/00
	C08J 5/18
	D01F 6/62
	D01F 6/92

(21)Application number : 2000-213875

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 14.07.2000

(72)Inventor : MATSUMOTO HIROSHIGE
MAEDA YUHEI
ARANISHI YOSHITAKA

(54) POLYLACTIC ACID RESIN COMPOSITION AND MOLDED ARTICLE**(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polylactic acid resin composition having high heat resistance and hydrolysis resistance, and provide its molded article such as fiber and film.

SOLUTION: The polylactic acid resin composition is a blended product of poly-L-lactic acid and poly-D-lactic acid wherein at least a part of the carboxyl terminal group of the poly-L-lactic acid and/or the poly-D-lactic acid is blocked.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-30208

(P2002-30208A)

(43) 公開日 平成14年1月31日 (2002.1.31)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	7-73-1 ⁷ (参考)
C 0 8 L 07/04	Z B P	C 0 8 L 07/04	Z B P 4 F 0 7 1
C 0 8 G 63/06	Z B P	C 0 8 G 63/06	Z B P 4 J 0 0 2
63/91		63/91	4 J 0 2 9
C 0 8 J 5/00	C F D	C 0 8 J 5/00	C F D 4 L 0 3 5
5/18	C F D	5/18	C F D
審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 12 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-213375(P2000-213375)

(22) 出願日 平成12年7月14日 (2000.7.14)

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72) 発明者 松本 太成

静岡県三島市4845番地 東レ株式会社三島工場内

(72) 発明者 前田 裕平

静岡県三島市4845番地 東レ株式会社三島工場内

(72) 発明者 荒西 義高

静岡県三島市4845番地 東レ株式会社三島工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリ乳酸樹脂組成物および成形品

(57) 【要約】

【課題】 高い耐熱性と高い耐加水分解性を兼ね備えたポリ乳酸樹脂組成物および繊維やフィルムなどの成形品を提供する。

【解決手段】 ポリL-乳酸とポリD-乳酸とのブレンド物からなり、該ポリL-乳酸および/またはポリD-乳酸のカルボキシル基末端の少なくとも一部が封鎖されていることを特徴とするポリ乳酸樹脂組成物。

(2)

特開2002-30208

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】ポリL-乳酸とポリD-乳酸とのブレンド物からなり、該ポリL-乳酸および/またはポリD-乳酸のカルボキシル基末端の少なくとも一部が封鎖されていることを特徴とするポリ乳酸樹脂組成物。

【請求項2】付加反応型の化合物によりポリL-乳酸および/またはポリD-乳酸のカルボキシル基末端の少なくとも一部が封鎖されていることを特徴とする請求項1に記載のポリ乳酸樹脂組成物。

【請求項3】カルボキシル基末端濃度が10当量/10³ kg以下であることを特徴とする請求項1または2に記載のポリ乳酸樹脂組成物。

【請求項4】カルボキシル基末端に付加する化合物が、カルボジイミド化合物、エポキシ化合物、オキサゾリン化合物、オキサジン化合物、アジリジン化合物から選ばれる1種または2種以上の化合物であることを特徴とする請求項1から3のいずれかに記載のポリ乳酸樹脂組成物。

【請求項5】カルボジイミド化合物が、N, N'-ジ-2, 6-ジイソプロピルフェニルカルボジイミドであることを特徴とする請求項4に記載のポリ乳酸樹脂組成物。

【請求項6】請求項1から5のいずれかに記載のポリ乳酸樹脂組成物からなることを特徴とする成形品。

【請求項7】成形品が繊維であることを特徴とする請求項6に記載の成形品。

【請求項8】繊維が、溶融紡糸法により得られた繊維であって、DSC測定により求められるポリL-乳酸単独結晶およびポリD-乳酸単独結晶の結晶融解に基づく吸熱量 ΔH_1 とポリL-乳酸およびポリD-乳酸からなるステレオコンプレックス結晶の結晶融解に基づく吸熱量 ΔH_2 の比 $\Delta H_2/\Delta H_1$ が1.0以上であることを特徴とする請求項7に記載の成形品。

【請求項9】繊維の強度が2.6 cN/dTex以上であることを特徴とする請求項7または8に記載の成形品。

【請求項10】繊維の複屈折 Δn が1.8以上であることを特徴とする請求項7から9のいずれかに記載の成形品。

【請求項11】繊維の沸騰水収縮率Sbが3%以上であることを特徴とする請求項7から10のいずれかに記載の成形品。

【請求項12】成形品がフィルムであることを特徴とする請求項6に記載の成形品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリ乳酸樹脂組成物および成形品に関するものである。さらに詳細には、高い耐熱性と高い耐加水分解性を兼ね備えたポリ乳酸樹脂組成物および成形品に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来より、繊維やフィルムなどの成形品の材料としてポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリアミドなどが用いられており、消費量が年々増加している。それに伴い、使用後の廃棄物の量も増加している。これら廃棄物は現在焼却あるいは埋め立てにより処理されるため、様々な環境問題や処分場確保などの問題が起こっている。

【0003】このような問題に対処するため、近年、土中や水中に存在する微生物の作用により自然環境下で樹脂が分解される種々の生分解性ポリマーの検討が各方面で盛んに行われている。中でも、ポリL-乳酸は比較的融点および結晶性が高く成形品としたときの機械的物性が高いなどの優れた特徴を有しているため、実用的な生分解性樹脂成形品として工業的に生産化するための検討が活発になされている。

【0004】しかしながら、ポリL-乳酸の融点は170℃程度であり、例えば、衣料用繊維として用いる場合にはアイロン可能な温度が低温に限られてしまうことや、産業用繊維として用いる場合にはゴム管材や樹脂コート布帛など成形品の製造工程で150℃程度の高温にさらされる用途には適さないなどの問題があった。

【0005】一方、乳酸には光学異性体が存在し、それぞれL-乳酸とD-乳酸の重合体であるポリL-乳酸とポリD-乳酸の混合物からなるステレオコンプレックス結晶を形成させるとポリL-乳酸あるいはポリD-乳酸単独結晶よりも融点が高くなることが知られている。特開昭61-36321号公報には、ポリL-乳酸とポリD-乳酸をブレンドすることにより上記の特異な特性を工業的に利用することが初めて開示されている。また、特開昭63-264913号公報には、ポリL-乳酸とポリD-乳酸を溶液状態でブレンドした後溶融紡糸に供する技術についての開示があるが、この方法ではブレンドした溶液の安定性が低くポットライフが短いため安定した製糸ができ得られる繊維も品位に欠ける、あるいは巻取速度が高々数十m/分であり工業的に効率の高い生産を行うことができないといった問題があった。さらに、特開昭63-241024号公報では、ポリL-乳酸とポリD-乳酸を等モル含む組成物を用いた溶融紡糸についての実施例が開示されているが、得られた繊維の物性は高々0.5 cN/dTex程度であり、実用的強度を有する繊維を得るには至っていない。

【0006】さらに、京都工芸繊維大学の山根らはポリL-乳酸とポリD-乳酸の溶融ブレンド物を溶融紡糸した未延伸糸あるいはこれを延伸した延伸糸を熱処理することでステレオコンプレックス結晶を含むポリ乳酸繊維を得ている(Sen-i Gakka Preprints 1989)。しかしながら、この方法では未延伸糸および延伸糸の内部構造としてポリL-乳酸分子とポリD-乳酸分子が十分に分散しておらず部分的にドメイン構造を作っているためス

(3)

特開2002-30208

3

テレオコンプレックス結晶を生成・成長させるためには製糸後に200℃で2～10分間熱処理する必要がある。そのため、熱処理時に繊維内部の分子配向が緩和してしまい、得られる繊維の強度は高々2.3cN/dTex程度に留まっている。また、熱処理前の延伸糸では4.2cN/dTexの強度が得られるものの、ポリL-乳酸あるいはポリD-乳酸単独結晶が相当量存在し、ステレオコンプレックス結晶の生成が不十分であるために耐熱性が不十分であった。

【0007】また、特開平9-25400号公報および特開2000-17164号公報では、ポリL-乳酸とポリD-乳酸の混合物を加熱溶解する方法あるいはそれぞれを加熱溶解した後混合することにより高結晶化したポリ乳酸成形品を得る方法についての技術が開示されているが、いずれも繊維化に関する具体的示唆はされていない。

【0008】他方、ポリ乳酸は室温や高温の水中における加水分解性が非常に高く、さらには空気中の水分によっても分解されうという性質を持っている。このように容易に加水分解される性質により、例えば繊維やスリットフィルムとして使用する場合は、染料の水分散溶液による高温での染色を行うと布帛の引裂強度が急激に低下してしまうことから比較的低温での染色しか行えず、染色に染めることができない、あるいは漁網などの水産資材用として水中で使用する場合にはその使用可能期間がごく短期間に限定されてしまう、さらには経時安定性に乏しく製造後長期間経た後では劣化のため当初の性能が発揮できないといった問題点があった。また、繊維やフィルム関連で種々の乾熱加工時や高温雰囲気中での使用に際して、空気中の水分による加水分解が問題となる場合があった。そのため、従来から医療用途などごく限られた用途でしか使用できず、汎用途への展開においては、これらの問題の解決が必要であった。

【0009】このような問題点を解決する手段として、特開平7-316273号公報には、ポリ乳酸のカルボキシル基末端を脂肪酸アルコールとの縮合反応により末端封鎖する技術が開示されている。また、特開平9-21017号公報には、脂肪酸アルコールによるカルボキシル基末端の封鎖に加えて紡糸温度を低くすることによりポリ乳酸繊維のカルボキシル基末端濃度を下げる技術が開示されている。しかしながら、これらの技術ではポリ乳酸の耐加水分解性を向上させる効果は得られるものの、同時にポリ乳酸の耐熱性を向上させることについては具体的な示唆はされていない。

【0010】以上のように高い耐熱性と高い耐加水分解性を兼ね備えたポリ乳酸樹脂組成物および成形品については、未だ達成されていないのが現状であった。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、前述のような従来技術ではなしえなかった、高い耐熱性と高

4

い耐加水分解性を兼ね備えたポリ乳酸樹脂組成物および繊維やフィルムなどの成形品を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため本発明のポリ乳酸樹脂組成物および成形品は、次の構成を有する。すなわち、

(1) ポリL-乳酸とポリD-乳酸とのブレンド物からなり、該ポリL-乳酸および/またはポリD-乳酸のカルボキシル基末端の少なくとも一部が封鎖されていることを特徴とするポリ乳酸樹脂組成物。

【0013】(2) 付加反応型の化合物によりポリL-乳酸および/またはポリD-乳酸のカルボキシル基末端の少なくとも一部が封鎖されていることを特徴とする前記(1)に記載のポリ乳酸樹脂組成物。

【0014】(3) カルボキシル基末端濃度が10当量/10³kg以下であることを特徴とする前記(1)または(2)に記載のポリ乳酸樹脂組成物。

【0015】(4) カルボキシル基末端に付加する化合物が、カルボジイミド化合物、エポキシ化合物、オキサゾリン化合物、オキサジン化合物、アジリジン化合物から選ばれる1種または2種以上の化合物であることを特徴とする前記(1)から(3)のいずれかに記載のポリ乳酸樹脂組成物。

【0016】(5) カルボジイミド化合物が、N、N'-ジ-2, 6-ジイソプロピルフェニルカルボジイミドであることを特徴とする前記(4)に記載のポリ乳酸樹脂組成物。

【0017】(6) 前記(1)から(5)のいずれかに記載のポリ乳酸樹脂組成物からなることを特徴とする成形品。

【0018】(7) 成形品が繊維であることを特徴とする前記(6)に記載の成形品。

【0019】(8) 繊維が、溶融紡糸法により得られた繊維であって、DSC測定により求められるポリL-乳酸単独結晶およびポリD-乳酸単独結晶の結晶融解に基づく吸熱量 ΔH_1 とポリL-乳酸およびポリD-乳酸からなるステレオコンプレックス結晶の結晶融解に基づく吸熱量 ΔH_h の比 $\Delta H_h/\Delta H_1$ が1.0以上であることを特徴とする前記(7)に記載の成形品。

【0020】(9) 繊維の強度が2.6cN/dTex以上であることを特徴とする前記(7)または(8)に記載の成形品。

【0021】(10) 繊維の複屈折 Δn が1.8以上であることを特徴とする前記(7)から(9)のいずれかに記載の成形品。

【0022】(11) 繊維の沸騰水収縮率 S_b が3%以上であることを特徴とする前記(7)から(10)のいずれかに記載の成形品。

【0023】(12) 成形品がフィルムであることを特徴とする前記(6)に記載の成形品。

(4)

特開2002-30208

5

6

【0024】

【発明の実施の形態】次に、本発明のポリ乳酸樹脂組成物についてさらに詳しく説明する。

【0025】本発明のポリ乳酸樹脂組成物はポリL-乳酸とポリD-乳酸とのブレンド物からなることを特徴とする。

【0026】ポリL-乳酸およびポリD-乳酸の製造方法には、それぞれL-乳酸、あるいはD-乳酸を原料として一旦環状2量体であるラクチドを生成せしめ、その後開環重合を行う2段階のラクチド法と、当該原料を溶媒中で直接脱水縮合を行う一段階の直接重合法が知られている。本発明で用いるポリ乳酸はいずれの製法によって得られたものであってもよいが、ポリマー中に含有される環状2量体が溶融紡糸時に気化して糸疵の原因となるため、繊維として溶融紡糸する場合には、溶融紡糸以前の段階でポリマー中に含有される環状2量体の含有量を、3wt%以下とすることが望ましい。直接重合法の場合には環状2量体に起因する問題が実質的にないため、製糸性の観点からはより好適である。

【0027】本発明に用いるポリL-乳酸はL-乳酸を主たるモノマー成分とする重合体であり、L-乳酸のはかにD-乳酸成分を15モル%以下含有する共重合ポリL-乳酸であってもよいが、ステレオコンプレックス結晶の形成性を高める観点から、ポリL-乳酸中のD-乳酸成分は少ないほど好ましく、ホモポリL-乳酸を用いることがさらに好ましい。

【0028】同様に、本発明に用いるポリD-乳酸はD-乳酸を主たるモノマー成分とする重合体であり、D-乳酸のはかにL-乳酸成分を15モル%以下含有する共重合ポリD-乳酸であってもよいが、ステレオコンプレックス結晶の形成性を高める観点から、ポリD-乳酸中のL-乳酸成分は少ないほど好ましく、ホモポリD-乳酸を用いることがさらに好ましい。

【0029】さらに、本発明に用いるポリL-乳酸および/またはポリD-乳酸は、本発明の効果を損なわない範囲で、他のエステル形成能を有するモノマー成分を共重合してもよい。共重合可能なモノマー成分としては、グリコール酸、3-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシシブロン酸、6-ヒドロキシシブロン酸などのヒドロキシカルボン酸類の他、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン、ペンタエリスリトール等の分子内に複数の水酸基を含有する化合物類またはそれらの誘導体、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、フマル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、5-テトラブチルホスホンウムスルホイソフタル酸等の分子内に複数のカルボン酸基を含有する化合物類またはそれらの誘導体が挙げられる。

【0030】上述したポリL-乳酸およびポリD-乳酸の重量平均分子量は好ましくは5万以上、さらに好ましくは10万以上、より好ましくは15万以上とするものである。重量平均分子量が10万に満たない場合には繊維の強度物性を優れたものとするのができにくくなるので好ましくない。なお、一般にポリL-乳酸あるいはポリD-乳酸の平均分子量を50万以上とすることは困難である。

【0031】なお、本発明で用いるポリL-乳酸およびポリD-乳酸には本発明の効果を損なわない範囲で主体をなすポリマー以外の成分を含有してもよい。例えば、可塑剤、紫外線安定化剤、艶消し剤、消臭剤、難燃剤、摩擦低減剤、酸化剤あるいは着色顔料等として無機微粒子や有機化合物を必要に応じて添加してもよい。特に、紫外線安定化剤としては、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、ヒンダードアミン系薬剤を好ましく用いることができる。この際の配合量は繊維重量に対して0.005～1.0wt%が好ましい。着色顔料としては酸化チタン、カーボンブラックなどの無機顔料の他、シアニン系、スチレン系、フタロシアニン系、アンスラキノン系、ペリノン系、イソインドリノン系、キノフタロン系、キノクリドン系、チオインディゴ系などのものを使用することができる。

【0032】本発明のポリ乳酸樹脂組成物は、ポリL-乳酸および/またはポリD-乳酸のカルボキシル基末端の一部または全部が封鎖されていることを特徴とする。ポリL-乳酸および/またはポリD-乳酸のカルボキシル基末端を封鎖する方法としては、例えば、脂肪族アルコールやアミド化合物などの縮合反応型化合物や、カルボジイミド化合物、エポキシ化合物、オキサジン化合物、オキサジン化合物、アジリジン化合物などの付加反応型の化合物などをカルボキシル基末端に反応させて封鎖すればよい。後者の付加反応型の化合物を用いれば、例えば、アルコールとカルボキシル基の脱水縮合反応による末端封鎖のように余分な副生成物を反応系外に排出する必要がないため、例えばポリL-乳酸とポリD-乳酸のブレンド物を溶融成形する際に付加反応型の化合物を添加・混合・反応させることにより、最適な条件でのポリマー重合と成形時のカルボキシル基末端生成の抑制による十分な末端封鎖を両立することができ、実用的に十分な高い分子量や耐熱性および耐加水分解性を兼ね備えた繊維およびフィルム等の成形物を得るにあたり有利である。

【0033】本発明においては、ポリL-乳酸および/またはポリD-乳酸のカルボキシル基末端の一部または全部が封鎖されていることを特徴とするものであるが、カルボキシル基末端を全量封鎖できるに十分な量の末端封鎖剤を添加した場合に、滴定などにより、酸末端量を測定すると0（ゼロ）にはならないような場合においても、本発明のカルボキシル基末端の全部が封鎖されてい

(5)

特開2002-30208

7

8

る場合とする。

【0034】本発明に用いることのできる末端封鎖剤のうちカルボジイミド化合物の例としては、例えば、N、N'-ジ-*o*-トリイルカルボジイミド、N、N'-ジフェニルカルボジイミド、N、N'-ジオクチルデシルカルボジイミド、N、N'-ジ-2, 6-ジメチルフェニルカルボジイミド、N-トリイル-N'-シクロヘキシルカルボジイミド、N、N'-ジ-2, 6-ジイソプロピルフェニルカルボジイミド、N、N'-ジ-2, 6-ジ-*tert*、-ブチルフェニルカルボジイミド、N-トリイル-N'-フェニルカルボジイミド、N、N'-ジ-*p*-ニトロフェニルカルボジイミド、N、N'-ジ-*p*-アミノフェニルカルボジイミド、N、N'-ジ-*p*-ヒドロキシフェニルカルボジイミド、N、N'-ジ-シクロヘキシルカルボジイミド、N、N'-ジ-*p*-トリイルカルボジイミド、*p*-フェニレン-ビス-ジ-*o*-トリイルカルボジイミド、*p*-フェニレン-ビス-ジシクロヘキシルカルボジイミド、ヘキサメチレン-ビス-ジシクロヘキシルカルボジイミド、エチレン-ビス-ジフェニルカルボジイミド、N、N'-ベンジルカルボジイミド、N-オクタデシル-N'-フェニルカルボジイミド、N-ベンジル-N'-フェニルカルボジイミド、N-オクタデシル-N'-トリルカルボジイミド、N-シクロヘキシル-N'-トリルカルボジイミド、N-フェニル-N'-トリルカルボジイミド、N-ベンジル-N'-トリルカルボジイミド、N、N'-ジ-*o*-エチルフェニルカルボジイミド、N、N'-ジ-*p*-エチルフェニルカルボジイミド、N、N'-ジ-*o*-イソプロピルフェニルカルボジイミド、N、N'-ジ-*p*-イソプロピルフェニルカルボジイミド、N、N'-ジ-*o*-イソブチルフェニルカルボジイミド、N、N'-ジ-*p*-イソブチルフェニルカルボジイミド、N、N'-ジ-2, 6-ジエチルフェニルカルボジイミド、N、N'-ジ-2-エチル-6-イソプロピルフェニルカルボジイミド、N、N'-ジ-2-イソブチル-6-イソプロピルフェニルカルボジイミド、N、N'-ジ-2, 4, 6-トリメチルフェニルカルボジイミド、N、N'-ジ-2, 4, 6-トリイソプロピルフェニルカルボジイミド、N、N'-ジ-2, 4, 6-トリイソブチルフェニルカルボジイミド、芳香族ポリカルボジイミドなどが挙げられる。さらには、これらのカルボジイミド化合物の中から1種または2種以上の化合物を任意に選択してポリ乳酸のカルボキシル末端を封鎖すればよいが、反応性および耐熱性の点でN、N'-ジ-2, 6-ジイソプロピルフェニルカルボジイミドが好ましい。

【0035】本発明に用いることのできる末端封鎖剤のうちエポキシ化合物の例としては、例えば、N-グリシジルフタルイミド、N-グリシジル-4-メチルフタルイミド、N-グリシジル-4, 5-ジメチルフタルイミド、N-グリシジル-3-メチルフタルイミド、N-グ

リシジル-3, 6-ジメチルフタルイミド、N-グリシジル-4-エトキシフタルイミド、N-グリシジル-4-クロルフタルイミド、N-グリシジル-4, 5-ジクロルフタルイミド、N-グリシジル-3, 4, 5, 6-テトラブロムフタルイミド、N-グリシジル-4-*n*-ブチル-5-ブロムフタルイミド、N-グリシジルスルクシンイミド、N-グリシジルヘキサヒドロフタルイミド、N-グリシジル-1, 2, 3, 6-テトラヒドロフタルイミド、N-グリシジлмаレインイミド、N-グリシジル- α , β -ジメチルスルクシンイミド、N-グリシジル- α -エチルスルクシンイミド、N-グリシジル- α -プロピルスルクシンイミド、N-グリシジルベンズアミド、N-グリシジル-*p*-メチルベンズアミド、N-グリシジルスナフトアミド、N-グリシジルステラミド、N-メチル-4, 5-エポキシシクロヘキサ-1, 2-ジカルボン酸イミド、N-エチル-4, 5-エポキシシクロヘキサ-1, 2-ジカルボン酸イミド、N-フェニル-4, 5-エポキシシクロヘキサ-1, 2-ジカルボン酸イミド、N-ナフチル-4, 5-エポキシシクロヘキサ-1, 2-ジカルボン酸イミド、N-トリル-3-メチル-4, 5-エポキシシクロヘキサ-1, 2-ジカルボン酸イミド、オルソフェニルフェニルグリシジルエーテル、2-メチルオクチルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、3-(2-キセニルオキシ)-1, 2-エポキシプロパン、アリルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、ラウリルグリシジルエーテル、ベンジルグリシジルエーテル、シクロヘキシルグリシジルエーテル、 α -クレシルグリシジルエーテル、*p*-*tert*-ブチルフェニルグリシジルエーテル、メタクリル酸グリシジルエーテル、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、スチレンオキサイド、オクチレンオキサイド、ヒドロキノンジグリシジルエーテル、レゾルシンジグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、水添ビスフェノールA-ジグリシジルエーテルなどが挙げられ、さらには、テレフタル酸ジグリシジルエステル、テトラヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、フタル酸ジメチルジグリシジルエステル、フェニレンジグリシジルエーテル、エチレンジグリシジルエーテル、トリメチレンジグリシジルエーテル、テトラメチレンジグリシジルエーテル、ヘキサメチレンジグリシジルエーテルなどが挙げられる。これらのエポキシ化合物の中から1種または2種以上の化合物を任意に選択してポリ乳酸のカルボキシル末端を封鎖すればよいが、反応性の点でエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、フェニルグリシジルエーテル、オルソフェニルフェニルグリシジルエーテル、*p*-*tert*-ブチルフェニルグリシジルエーテル、N-グリシジルフタルイミド、ヒドロキノンジグリシジルエーテル、レゾルシンジグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサンジオールジグリ

(5)

特開2002-30208

9

シジルエーテル、水添ビスフェノールA-ジグリシジルエーテルなどが好ましい。

【0036】本発明に用いることのできる末端封鎖剤のうちオキサゾリン化合物の例としては、例えば、2-メトキシ-2-オキサゾリン、2-エトキシ-2-オキサゾリン、2-プロポキシ-2-オキサゾリン、2-ブトキシ-2-オキサゾリン、2-ペンチルオキシ-2-オキサゾリン、2-ヘキシルオキシ-2-オキサゾリン、2-ヘプチルオキシ-2-オキサゾリン、2-オクチルオキシ-2-オキサゾリン、2-ノニルオキシ-2-オキサゾリン、2-デシルオキシ-2-オキサゾリン、2-シクロペンチルオキシ-2-オキサゾリン、2-シクロヘキシルオキシ-2-オキサゾリン、2-アリルオキシ-2-オキサゾリン、2-メタアリルオキシ-2-オキサゾリン、2-クロチルオキシ-2-オキサゾリン、2-フェニルオキシ-2-オキサゾリン、2-クレジル-2-オキサゾリン、2-0-エチルフェノキシ-2-オキサゾリン、2-0-プロピルフェノキシ-2-オキサゾリン、2-0-フェニルフェノキシ-2-オキサゾリン、2-m-エチルフェノキシ-2-オキサゾリン、2-m-プロピルフェノキシ-2-オキサゾリン、2-p-フェニルフェノキシ-2-オキサゾリン、2-メチル-2-オキサゾリン、2-エチル-2-オキサゾリン、2-プロピル-2-オキサゾリン、2-ブチル-2-オキサゾリン、2-ペンチル-2-オキサゾリン、2-ヘキシル-2-オキサゾリン、2-ヘプチル-2-オキサゾリン、2-オクチル-2-オキサゾリン、2-ノニル-2-オキサゾリン、2-デシル-2-オキサゾリン、2-シクロペンチル-2-オキサゾリン、2-シクロヘキシル-2-オキサゾリン、2-アリル-2-オキサゾリン、2-メタアリル-2-オキサゾリン、2-クロチル-2-オキサゾリン、2-フェニル-2-オキサゾリン、2-0-エチルフェニル-2-オキサゾリン、2-0-プロピルフェニル-2-オキサゾリン、2-0-フェニルフェニル-2-オキサゾリン、2-m-エチルフェニル-2-オキサゾリン、2-m-プロピルフェニル-2-オキサゾリン、2-p-フェニルフェニル-2-オキサゾリンなどが挙げられ、さらには、2, 2'-ビス(2-オキサゾリン)、2, 2'-ビス(4-メチル-2-オキサゾリン)、2, 2'-ビス(4, 4'-ジメチル-2-オキサゾリン)、2, 2'-ビス(4-エチル-2-オキサゾリン)、2, 2'-ビス(4-プロピル-2-オキサゾリン)、2, 2'-ビス(4-ブチル-2-オキサゾリン)、2, 2'-ビス(4-ヘキシル-2-オキサゾリン)、2, 2'-ビス(4-フェニル-2-オキサゾリン)、2, 2'-ビス(4-シクロヘキシル-2-オキサゾリン)、2, 2'-ビス(4-ペンチル-2-オキサゾリン)、2, 2'-p-フェニレンビス(2-オキサゾリン)、2, 2'-m-

10

フェニレンビス(2-オキサゾリン)、2, 2'-o-フェニレンビス(2-オキサゾリン)、2, 2'-p-フェニレンビス(4-メチル-2-オキサゾリン)、2, 2'-p-フェニレンビス(4, 4'-ジメチル-2-オキサゾリン)、2, 2'-m-フェニレンビス(4-メチル-2-オキサゾリン)、2, 2'-m-フェニレンビス(4, 4'-ジメチル-2-オキサゾリン)、2, 2'-エチレンビス(2-オキサゾリン)、2, 2'-テトラメチレンビス(2-オキサゾリン)、2, 2'-ヘキサメチレンビス(2-オキサゾリン)、2, 2'-オクタメチレンビス(2-オキサゾリン)、2, 2'-デカメチレンビス(2-オキサゾリン)、2, 2'-エチレンビス(4-メチル-2-オキサゾリン)、2, 2'-テトラメチレンビス(4, 4'-ジメチル-2-オキサゾリン)、2, 2'-9, 9'-ジフェノキシエタンビス(2-オキサゾリン)、2, 2'-シクロヘキシルビス(2-オキサゾリン)、2, 2'-ジフェニレンビス(2-オキサゾリン)などが挙げられる。さらには、上記した化合物をモノマー単位として含むポリオキサゾリン化合物など、例えばスチレン・2-イソプロペニル-2-オキサゾリン共重合体などが挙げられる。これらのオキサゾリン化合物の中から1種または2種以上の化合物を任意に選択してポリ乳酸のカルボキシル末端を封鎖すればよい。

【0037】本発明に用いることのできる末端封鎖剤のうちオキサジン化合物の例としては、例えば、2-メトキシ-5, 6-ジヒドロ-4H-1, 3-オキサジン、2-エトキシ-5, 6-ジヒドロ-4H-1, 3-オキサジン、2-プロポキシ-5, 6-ジヒドロ-4H-1, 3-オキサジン、2-ブトキシ-5, 6-ジヒドロ-4H-1, 3-オキサジン、2-ペンチルオキシ-5, 6-ジヒドロ-4H-1, 3-オキサジン、2-ヘキシルオキシ-5, 6-ジヒドロ-4H-1, 3-オキサジン、2-ヘプチルオキシ-5, 6-ジヒドロ-4H-1, 3-オキサジン、2-オクチルオキシ-5, 6-ジヒドロ-4H-1, 3-オキサジン、2-ノニルオキシ-5, 6-ジヒドロ-4H-1, 3-オキサジン、2-デシルオキシ-5, 6-ジヒドロ-4H-1, 3-オキサジン、2-シクロペンチルオキシ-5, 6-ジヒドロ-4H-1, 3-オキサジン、2-シクロヘキシルオキシ-5, 6-ジヒドロ-4H-1, 3-オキサジン、2-アリルオキシ-5, 6-ジヒドロ-4H-1, 3-オキサジン、2-メタアリルオキシ-5, 6-ジヒドロ-4H-1, 3-オキサジン、2-クロチルオキシ-5, 6-ジヒドロ-4H-1, 3-オキサジンなどが挙げられ、さらには、2, 2'-ビス(5, 6-ジヒドロ-4H-1, 3-オキサジン)、2, 2'-メチレンビス(5, 6-ジヒドロ-4H-1, 3-オキサジン)、2, 2'-エチレンビス(5, 6-ジヒドロ-4H-1, 3-オキサジン)、2, 2'-プロピレンビス

(7)

特開2002-30208

11

(5, 6-ジヒドロ-4H-1, 3-オキサジン)、
2, 2'-ブチレンビス(5, 6-ジヒドロ-4H-
1, 3-オキサジン)、2, 2'-ヘキサメチレンビス
(5, 6-ジヒドロ-4H-1, 3-オキサジン)、
2, 2'-p-フェニレンビス(5, 6-ジヒドロ-4H-
1, 3-オキサジン)、2, 2'-m-フェニレン
ビス(5, 6-ジヒドロ-4H-1, 3-オキサジ
ン)、2, 2'-ナフチレンビス(5, 6-ジヒドロ-
4H-1, 3-オキサジン)、2, 2'-P, P'-ジ
フェニレンビス(5, 6-ジヒドロ-4H-1, 3-オ
キサジン)などが挙げられる。さらには、上記した化
合物をモノマー単位として含むポリオキサジン化合物など
が挙げられる。これらのオキサジン化合物の中から1種
または2種以上の化合物を任意に選択してポリ乳酸のカル
ボキシル末端を封鎖すればよい。

【0038】さらには、既に例示したオキサゾリン化
合物および上述のオキサジン化合物などの中から1種また
は2種以上の化合物を任意に選択し併用してポリ乳酸の
カルボキシル末端を封鎖してもよいが、耐熱性および反
応性や脂肪族ポリエステルとの親和性の点で2, 2'-
m-フェニレンビス(2-オキサゾリン)や2, 2'-
p-フェニレンビス(2-オキサゾリン)が好ましい。

【0039】本発明に用いることのできる末端封鎖剤の
うちアジリジン化合物の例としては、例えば、モノ、ビス
あるいはポリイソシアネート化合物とエチレンジミン
との付加反応物などが挙げられる。

【0040】また、本発明に用いることのできる末端封
鎖剤として上述したカルボジイミド化合物、エポキシ化
合物、オキサゾリン化合物、オキサジン化合物、アジリ
ジン化合物などの化合物うち、2種以上の化合物を末端
封鎖剤として併用することもできる。

【0041】本発明のポリ乳酸樹脂組成物では、用途に
応じて適度にカルボキシル末端基の封鎖を行えばよい
が、具体的なカルボキシル末端封鎖の程度としてはポリ
乳酸樹脂組成物のカルボキシル基末端の濃度が10当
量/10³ kg以下であることが耐加水分解性向上の点
から好ましく、6当量/10³ kg以下であることがさ
らに好ましい。ここでカルボキシル基末端の濃度とは実
施例中に記載の方法によって測定した値を指す。

【0042】本発明のポリ乳酸樹脂組成物に用いるポリ
L-乳酸および/またはポリD-乳酸のカルボキシル基
末端を封鎖する方法としては縮合反応型あるいは付加反
応型などの末端封鎖剤を反応させればよく、縮合反応に
よりカルボキシル基末端を封鎖する方法としては、ポリ
マー重合時に重合系内に脂肪族アルコールやアミド化
合物などの縮合反応型の末端封鎖剤を適量添加して減圧化
で脱水縮合反応させるなどしてカルボキシル基末端を封
鎖することができるが、ポリマーの高重合度化の観点か
ら、重合反応終了時に縮合反応型の末端封鎖剤を添加す
ることが好ましい。縮合反応型の末端封鎖剤を使用する

12

場合は、あらかじめカルボキシル基末端が封鎖されたポリ
L-乳酸とポリD-乳酸をブレンドすれば良い。

【0043】付加反応によりカルボキシル基末端を封鎖
する方法としては、ポリ乳酸の溶融状態でカルボジイミ
ド化合物、エポキシ化合物、オキサゾリン化合物、オキ
サジン化合物、アジリジン化合物などの末端封鎖剤を適
量反応させることで得ることができるが、ポリ乳酸の高
重合度化、残存低分子物の抑制などの観点から、ポリ
マーの重合反応終了後に末端封鎖剤を添加・反応させる
ことが好ましい。上記した末端封鎖剤とポリ乳酸との混
合・反応としては、例えば、重合反応終了直後の溶融状
態のポリ乳酸ポリマーに末端封鎖剤を添加し攪拌・反応
させる方法、ポリ乳酸のチップに末端封鎖剤を添加・混
合した後に反応缶あるいはエクストルーダなどで混練・
反応させる方法、エクストルーダでポリ乳酸に液状の末
端封鎖剤を連続的に添加し、混練・反応させる方法、末
端封鎖剤を高濃度含有させたポリ乳酸のマスターチップ
とポリ乳酸のホモチップとを混合したブレンドチップを
エクストルーダなどで混練・反応させる方法などにより
行うことができる。

【0044】ポリL-乳酸とポリD-乳酸のブレンド方
法としては、例えば、ポリL-乳酸チップとポリD-乳
酸チップのチップブレンド(ドライブレンド)物を溶融
押出し機に供する方法や、クロロホルム、塩化メチレ
ン、トリクロロメタン、ジオキサンなどの溶媒を用いた
ポリL-乳酸溶液とポリD-乳酸溶液とを溶液状態で混
合した後に溶媒を除去する方法などが挙げられる。溶融
押出し機に供する場合は、プレッシャーメルト型や1
軸あるいは2軸エクストルーダー型など通常の溶融押出
し機を使用することができるが、ポリL-乳酸とポリD
-乳酸を十分混練しステレオコンプレックス結晶を形成
しやすくする観点から1軸あるいは2軸エクストルー
ダー型が好ましい。さらには、溶融押出し後のポリマー流
路中に静止攪拌機を組み込む方法、ポリL-乳酸チップと
ポリD-乳酸チップのチップブレンド物を2軸エクスト
ルーダー型の混練機にて溶融・混練した後チップ化する
ことで予備混練されたポリL-乳酸とポリD-乳酸のブ
レンド物からなるチップをあらかじめ用意し、この予備
混練されたチップを溶融成形機に供する方法などが好ま
しい。あるいは、ポリL-乳酸とポリD-乳酸を別々の
溶融押出し機で溶融の後混合しても良い。上述のいずれ
の場合においても通過層や吐出部口金通過時の剪断応力
による混練が期待されるが、特にポリL-乳酸とポリD
-乳酸を別々の溶融押出し機で溶融後混合する場合は、
混練強化の観点から混合後に静止攪拌機を組み込むこと
が好ましい。

【0045】ポリL-乳酸とポリD-乳酸のブレンドは
それぞれのカルボキシル基末端を封鎖してから行っても
良いし、ポリL-乳酸とポリD-乳酸をブレンドした後
にカルボキシル基末端を封鎖しても良いが、ポリマーの

13

熱分解あるいは熱劣化抑制の観点から、ポリL-乳酸とポリD-乳酸のブレンドおよびカルボキシル基末端の封鎖を同時に行うことが好ましい。上記したブレンドと末端封鎖を同時に行う方法としては、例えば、ポリL-乳酸チップとポリD-乳酸チップのチップブレンド（ドライブレンド）物を溶融押出し機に供する際に、溶融直前のチップあるいは溶融押出し機内の溶融ポリマーへ液状の末端封鎖剤を連続的に直接添加すれば良い。

【0046】また、本発明のポリ乳酸樹脂組成物に用いるポリL-乳酸とポリD-乳酸のブレンド割合としては重量比で、ポリL-乳酸：ポリD-乳酸が30：70から70：30の間であることが好ましいが、ステレオコンプレックス結晶の生成促進および含有割合向上の観点から、40：60から60：40の間であることがさらに好ましく、50：50であることがより好ましい。

【0047】本発明のポリ乳酸樹脂組成物は、溶融・溶液状態から繊維・フィルム、シート、また各種成形品に成形加工することが可能であり、高い耐熱性と高い耐加水分解性を兼ね備えていることで、従来以上に広い分野での利用が可能である。例えば、繊維分野では衣料用途、釣り糸、漁網、海苔網、植生保護用不織布、土木用ネット、土嚢、育苗用ポット、農薬用資材、水切り袋など、フィルムやシートでは包装用フィルム、農園芸用フィルム、ショッピングバック、ごみ袋、堆肥袋など、その他の成形品では飲料や化粧品などのボトル、ディスポーザブルカップ、トレイ、ナイフ、フォーク、スプーンなどの容器・食器類、植木鉢、育苗床などが挙げられる。

【0048】本発明のポリ乳酸樹脂組成物は、上述した形態のなかでも体積比表面積が大きく実用に共されたとき十分な耐加水分解性が求められる微細およびフィルム分野において特に有効である。

【0049】本発明のポリ乳酸樹脂組成物を、例えば、繊維として使用する場合は、染料の水分散溶液による高温での染色が可能となり、布帛の引裂強度を損なうことなく染色あるいは鮮明な色合いに染めることができる。また、漁網などの水産資材用として水中で使用する場合には、その使用期間中は実用的に必要な強度が発揮される繊維を得ることができる。さらには経時安定性に言っており製造後長期間経過後でも劣化することもなく当初の性能を発揮する繊維を得ることができる。また、繊維やフィルム関連で種々の乾燥加工時や高温雰囲気中での使用においても、安定した強度物性や耐久性を発揮する繊維やフィルムを得ることができる。

【0050】また、本発明のポリ乳酸樹脂組成物からなる繊維は衣料用あるいは産業用として広く実用に供する観点から、強度が2.6 cN/dTex以上であることが好ましく、3.5 cN/dTex以上であることがさらに好ましい。さらに、同様の観点から、本発明のポリ乳酸樹脂組成物からなる繊維では、複屈折 Δn が1.8以上であることが好ましい。

(8)

特開2002-30208

14

【0051】本発明のポリ乳酸樹脂組成物からなる繊維では、耐熱性の観点から、DSC測定により求められるポリL-乳酸単独結晶およびポリD-乳酸単独結晶の結晶融解に基づく吸熱量 ΔH_1 とポリL-乳酸およびポリD-乳酸からなるステレオコンプレックス結晶の結晶融解に基づく吸熱量 ΔH_h の比 $\Delta H_h/\Delta H_1$ が1.0以上であることが好ましく、さらに好ましくは $\Delta H_h/\Delta H_1$ が2.0以上である。なお、ホモポリL-乳酸およびホモポリD-乳酸のブレンド物からなるポリ乳酸繊維の場合、 ΔH_1 のピーク温度は160～180℃付近に存在し、 ΔH_h のピーク温度は210℃～230℃付近に存在する場合が多い。

【0052】さらには、製糸時における延伸・弛緩・熱処理などの行程における糸たるみの抑制あるいは布帛の仕上げ行程におけるセッティング確保などの観点から、本発明のポリ乳酸樹脂組成物からなる繊維では伸縮率Sbが3%以上であることが好ましい。

【0053】本発明のポリ乳酸樹脂組成物からなる繊維は、湿式あるいは乾式などの溶液紡糸法や溶融紡糸法などの製糸方法によればよいが、工業的に効率の高い生産を行う観点から、溶融紡糸法によることが好ましい。例えば、溶融紡糸法により本発明のポリ乳酸樹脂組成物からなる繊維を得るには以下の方法とすればよいが、以下に説明する方法に限られるものではない。

【0054】前述の方法により得られたポリ乳酸樹脂組成物は、エクストルーダー型やプレッシャーメルター型の溶融押出し機で溶融された後、メタリングポンプによって計量され、紡糸パック内等で濾過を受けた後、所望の口金形状や口金数を有する口金から吐出される。吐出された糸はポリマーの融点よりも温度の低い気体中を通過させることによって冷却・固化された後、袖刺を付与されて引き取られるが、紡糸時の分子配向を上げることに、ポリ乳酸ステレオコンプレックス結晶が形成されやすくなることから、300 m/分以上で引き取ることが好ましい。同様の観点から、紡糸ドラフトは5.0以上であることが好ましい。また、冷却の上流側または冷却部では吐出糸からの昇華物を除去するために、気流吸引装置を用いることが好ましい。さらに、紡出直下、冷却・固化の前には加熱帯を設置して糸条をポリマーの融点以上の温度に加熱することが、繊維の強度を高める点からは好ましい。冷却は環状チムニー、ユニフロチムニーのいずれを用いることもできる。引き取られた未延伸糸はその後延伸に供される。延伸の前に一旦巻き取る2工程法を用いても、紡糸後巻き取ることなく引き続いて延伸を行う直接紡糸延伸法を用いてもどちらでも構わないが、生産性の観点からは直接紡糸延伸法が好ましい。

【0055】延伸工程は1段でも2段以上の多段でも良いが、高強度化の観点から2段以上の多段延伸を行うことが好ましい。また、延伸倍率が高すぎると繊維の白化

50

(9)

特開2002-30208

15

現象が生じ強度が低下してしまうため、繊維の白化現象が起こらないような延伸倍率とすることが好ましい。延伸熱源としては通常用いられる任意の方法を採れば良く、例えばホットローラー、接触式熱板、非接触熱板、熱媒浴、ピンなどでも良い。

【0056】延伸に引続いて、巻き取り前にはポリマーの融点より10～80℃程度低い温度で熱処理が行われることが好ましい。熱処理には、ホットローラー、接触式熱板、非接触式熱板など任意の方法を採ることができる。また寸法安定性の観点から、熱処理に引き続いて0～20%の弛緩処理が行われることが好ましい。

【0057】本発明のポリ乳酸樹脂組成物からなる繊維では、用途に応じてモノフィラメントやマルチフィラメント、ステープル、不織布など任意の形態を選択できる。マルチフィラメントとして使用する場合には単繊維繊維は使用形態に応じて選択すればよいが、通常0.1 dTex以上、2.2 dTex以下とするのが好ましい。また、マルチフィラメントの総繊維は、5 dTex以上、3330 dTex以下とするのが好ましい。さらに、断面形状は、丸、扁平、中空、Y型、T型、多角形など任意であるが、高強度を容易に達成しやすい観点からは、丸断面が好ましい。

【0058】また、本発明のポリ乳酸樹脂組成物からなるフィルムは、印刷性、ラミネート適性、コーティング適性などを向上させる目的で各種の表面処理を施しても良い。表面処理の方法としては、コロナ放電処理、プラズマ処理、火炎処理、酸処理などが挙げられ、いずれの方法をも用いることができ、連続処理が可能であり、既存の製膜設備への装置設置が容易な点や処理の簡便さからコロナ放電処理が最も好ましいものとして例示できる。

【0059】さらに、本発明のポリ乳酸樹脂組成物からなるフィルムは、印刷性、ラミネート適性、コーティング適性などを向上させる目的で各種の表面処理を施しても良い。表面処理の方法としては、コロナ放電処理、プラズマ処理、火炎処理、酸処理などが挙げられ、いずれの方法をも用いることができ、連続処理が可能であり、既存の製膜設備への装置設置が容易な点や処理の簡便さからコロナ放電処理が最も好ましいものとして例示できる。

【0060】

【実施例】以下、実施例に基づいて本発明をより具体的に説明する。

【0061】なお、実施例中の物性は次の方法で測定した値である。

16

(1) カルボキシル基末端濃度(当量/10³kg)：精秤した試料をオークレゾール(水分5%)調整液に溶解し、この溶液にジクロロメタンを適量添加の後、0.02規定のKOHメタノール溶液にて滴定することにより測定した。

(2) 強度Te(cN/dtex)：(株)オリエンテック社製「テンシロン」引張試験機タイプを用い、試料長25cm、引張速度30cm/分の条件で測定した。

(3) 強度保持率R1(%)：サンプル30gと水300mlを密閉可能な容器に入れた後、容器内の水温が120℃となるように加熱して2時間保持した後に冷却・水洗を行って熱水処理後の試料を作製して強度を評価し、熱水処理後試料の強度の、熱水処理前の強度に対する割合として求めた。

(4) 複屈折Δn：OLYMPUS(株)社製BH-2型偏光顕微鏡を用い、フィルターにより光源の波長を589nmとしてコンペンセーター法により測定した。

(5) 沸騰水収縮率Sh(%)：測定に供する糸を常圧において沸騰水中・無加重で15分間処理する際、0.0882cN/dTexの加重下において処理前と処理後の糸長を測定し、処理前の糸長に対する処理後の糸長の収縮割合として求めた。

(6) ポリL-乳酸単独結晶およびポリD-乳酸単独結晶の結晶融解に基づく吸熱量ΔH1(J/g)とポリL-乳酸およびポリD-乳酸からなるステレオコンプレックス結晶の結晶融解に基づく吸熱量ΔHh(J/g)：セイコー電子工業(株)社製「SSC5200/DSC120」示差走査熱量計を用い、昇温速度10℃/分で測定を行って得られたDSCカーブから求めた。

(7) 200℃耐熱性：テストする繊維を用いて10cm四方の布帛を成し、200℃に温度を調整したアイロンに30秒間接触させた後の布帛の様子を観察した。

【0062】○：単糸間の熱融着もなく処理前の布帛形状を保っていた。

【0063】×：単糸間の熱融着や布帛の熱変形あるいは熱溶融が見られた。

【0064】(実施例1) L-ラクチドに対しオクチル酸錫を150ppm混合し、攪拌装置付きの反応容器中で窒素雰囲気中192℃で10分間重合し、さらに2軸混練押出し機にてチップ化後、140℃の窒素雰囲気中で固相重合して、融点176℃、重量平均分子量15.1万のポリL-乳酸ホモポリマー(PLLA)チップを得た。また、ポリD-乳酸ホモポリマーとしては重量平均分子量が30.2万のPURAC社製ポリD-乳酸(PDLA)チップを用いた。このPLLAとPDLAとをPLLA:PDLA=50:50の重量割合でチップブレンドした後、100℃で12時間減圧乾燥し、2軸混練押出し機にて熔融混練・チップ化して、PLLA(50部)とPDLA(50部)からなる混合物の予備混練チップを作製した。

(10)

特開2002-30208

17

【0065】この予備混練チップを100℃で12時間減圧乾燥し、予備混練チップ：N，N'-ジ-2，6-ジイソプロピルフェニルカルボジイミド=99.28：0.72（重量部）となるように加熱溶融したN，N'-ジ-2，6-ジイソプロピルフェニルカルボジイミド（バイエル社製品「スタバクゾール」（登録商標）I。以下、TICという。）を計量して連続的に予備混練チップに添加しながらシリンダー温度260℃のエクストルーダー型溶融紡糸機に供することで両者を反応させ、0.6φの吐出孔を36個持つ口金から吐出させ、吐出直後に長さ1000mm、温度280℃の加熱筒内の雰囲気を通して後、風速30m/分のチムニー風により冷却し油剤を付与した後、1000m/分の速度で引取ることにより333dTex/36filの未延伸糸を一巨巻き取った。この未延伸糸をそれぞれ80℃と120℃の2対のネルソンローラーを用いて、総延伸倍率2.8倍として1段延伸を行い延伸糸を巻き取った。この延伸糸の強度Te、復屈折Δn、沸騰水収縮率Sb、ΔHh/ΔHlを評価したところ、それぞれTe：2.8（cN/dTex）、Δn：20、Sb：10.8（%）、ΔHh/ΔHl：4.8であった。さらに、耐加水分解性、耐熱性の評価結果を表1に示す。巻き取った延伸糸は200℃耐熱性のテストの結果からわかるように良好な耐熱性を有しており、さらに2h熱水処理後においても高い強度保持率を示した。

【0066】

【表1】

30

18

200℃ 耐熱性	○○○○○×××○
ΔHh/ΔHl	0 47.6 59.6 26.1 16.0 15.0 1.3 1.8 24.8
ΔHh (J/g)	5 70.5 71.5 69.0 62.6 64.6 0 34.3 30.5 52.1
ΔHl (J/g)	5 1.2 1.7 2.9 3.3 4.7 64.9 25.7 16.7 2.1
Sb (%)	4 10.4 12.3 8.9 8.2 10.3 11.8 10.3 10.3 1.2
Δn	19 29 21 19 20 20 18 24 13
Te (cN/dTex)	7 2.7 3.1 3.7 2.8 2.8 2.6 3.4 1.8
熱安定性 (℃)/(分)	1 1 1 1 1 1 1 1 1 200/5
紡糸速度 (m/分)	1000 1000 1000 250 1000 1000 1000 50 50
予備 混練	あり あり なし あり あり あり あり あり あり
PLA/PDLA	50/50 50/50 50/50 50/50 60/40 100/0 80/20 50/50 50/50
	実施例1 実施例2 実施例3 実施例4 実施例5 比較例1 比較例2 比較例3 比較例4

【0067】（実施例2）

予備混練チップ：TIC=98.91：1.09（重量部）となるように加熱溶融したTICを計量して連続的に予備混練チップに添加したこと、および巻き取った未延伸糸をそれぞれ80℃、120℃、180℃の3対のネルソンローラーを用いて、総延伸倍率3.6倍として2段延伸を行ったこと以外は実施例1と同様にして延伸糸を巻き取った。この延伸糸の強度Te、復屈折Δn、沸騰水収縮率Sb、ΔHh/ΔHlを評価したところ、それぞれTe：3.7（cN/dTex）、Δn：28、Sb：15.9（%）、ΔHh/ΔHl：62であった。さらに、耐加水分解性、耐熱性の評価結果を表1に示す。巻き取った延伸糸は200℃耐熱性のテストの結果からわかるように良好な耐熱性を有しており、さら

(11)

特開2002-30208

19

に2h熱水処理後においても非常に高い強度保持率を示した。

【0068】(実施例3)

PLLAとPDLAとをPLLA:PDLA=60:35の重量割合でチップブレンドしたと、および予備混練チップ:TEIC=99.35:0.65(重量部)となるように加熱溶解したTEICを計量して連続的に予備混練チップに添加したこと以外は実施例1と同様にして延伸糸を巻き取った。この延伸糸の強度Te、複屈折 Δn 、沸騰水収縮率Sb、 $\Delta Hh/\Delta Hl$ を評価したところ、それぞれTe:2.7(cN/dTex)、 Δn :19、Sb:9.9(%)、 $\Delta Hh/\Delta Hl$:17であった。さらに、耐加水分解性、耐熱性の評価結果を表1に示す。巻き取った延伸糸は200℃耐熱性のテストの結果からわかるように良好な耐熱性を有しており、さらに2h熱水処理後においても高い強度保持率を示した。

【0069】(実施例4)末端封鎖剤として2,2'-m-フェニレンビス(2-オキサゾリン)(以下、PBOという)を使用し、予備混練チップ:PBO=99.40:0.60(重量部)となるように加熱溶解したPBOを計量して連続的に予備混練チップに添加したこと以外は実施例1と同様にして延伸糸を巻き取った。この延伸糸の強度Te、複屈折 Δn 、沸騰水収縮率Sb、 $\Delta Hh/\Delta Hl$ を評価したところ、それぞれTe:2.8(cN/dTex)、 Δn :20、Sb:11.0(%)、 $\Delta Hh/\Delta Hl$:51であった。さらに、耐加水分解性、耐熱性の評価結果を表1に示す。巻き取った延伸糸は200℃耐熱性のテストの結果からわかるように良好な耐熱性を有しており、さらに2h熱水処理後においても非常に高い強度保持率を示した。

【0070】(実施例5)実施例1と同様にしてPLLAとPDLAとをPLLA:PDLA=50:50の重量割合でチップブレンドした後、100℃で12時間減圧乾燥し、PLLA/PDLAブレンドチップ:ポーターブチルフェニルグリシジルエーテル=99.00:1.00(重量部)となるように加熱溶解したポーターブチルフェニルグリシジルエーテル(ナガセ化成社製品“デナコールEX-146”(登録商標)以下、BPGという)を計量して連続的にPLLA/PDLAブレンドチップに添加しながらシリンダー温度260℃のエクストルーダー型溶融紡糸機に供することで両者を反応させ、0.6φの吐出孔を36個持つ口金から吐出させ、吐出直後に長さ150mm、温度280℃の加熱筒内の雰囲気を通させた後、風速30m/分のチムニー風により冷却し油剤を付与した後、1000m/分の速度で引取ることにより333dTex/36filの未延伸糸を一旦巻き取った。この未延伸糸をそれぞれ80℃と120℃の2対のネルソンローラーを用いて、総延伸倍率2.8倍として1段延伸を行い延伸糸を巻き取った。この延伸糸の強度Te、複屈折 Δn 、沸騰水収縮率

20

Sb、 $\Delta Hh/\Delta Hl$ を評価したところ、それぞれTe:2.7(cN/dTex)、 Δn :20、Sb:10.3(%)、 $\Delta Hh/\Delta Hl$:44であった。さらに、耐加水分解性、耐熱性の評価結果を表1に示す。巻き取った延伸糸は200℃耐熱性のテストの結果からわかるように良好な耐熱性を有しており、さらに2h熱水処理後においても非常に高い強度保持率を示した。

【0071】(実施例6)末端封鎖剤としてフェニルグリシジルエーテル(ナガセ化成社製品“デナコールEX-141”(登録商標)以下、PGEという)を使用し、PLLA/PDLAブレンドチップ:PGE=99.58:0.42(重量部)となるように加熱溶解したPGEを計量して連続的にPLLA/PDLAブレンドチップに添加したこと以外は実施例5と同様にして延伸糸を巻き取った。この延伸糸の強度Te、複屈折 Δn 、沸騰水収縮率Sb、 $\Delta Hh/\Delta Hl$ を評価したところ、それぞれTe:2.7(cN/dTex)、 Δn :19、Sb:10.9(%)、 $\Delta Hh/\Delta Hl$:41であった。さらに、耐加水分解性、耐熱性の評価結果を表1に示す。巻き取った延伸糸は200℃耐熱性のテストの結果からわかるように良好な耐熱性を有しており、さらに2h熱水処理後においても高い強度保持率を示した。

【0072】(実施例7)末端封鎖剤としてN-グリシジルフタルイミド(ナガセ化成社製品“デナコールEX-731”(登録商標)以下、GPIという)を使用し、PLLA/PDLAブレンドチップ:GPI=99.39:0.61(重量部)となるように加熱溶解したPGEを計量して連続的にPLLA/PDLAブレンドチップに添加したこと以外は実施例5と同様にして延伸糸を巻き取った。この延伸糸の強度Te、複屈折 Δn 、沸騰水収縮率Sb、 $\Delta Hh/\Delta Hl$ を評価したところ、それぞれTe:2.6(cN/dTex)、 Δn :18、Sb:9.7(%)、 $\Delta Hh/\Delta Hl$:39であった。さらに、耐加水分解性、耐熱性の評価結果を表1に示す。巻き取った延伸糸は200℃耐熱性のテストの結果からわかるように良好な耐熱性を有しており、さらに2h熱水処理後においても高い強度保持率を示した。

【0073】(比較例1)予備混練チップに末端封鎖剤を添加することなく溶融紡糸に供したこと以外は実施例1と同様にして延伸糸を巻き取った。この延伸糸の強度Te、複屈折 Δn 、沸騰水収縮率Sb、 $\Delta Hh/\Delta Hl$ を評価したところ、それぞれTe:2.8(cN/dTex)、 Δn :21、Sb:12.0(%)、 $\Delta Hh/\Delta Hl$:49であった。さらに、耐加水分解性、耐熱性の評価結果を表1に示す。巻き取った延伸糸は200℃耐熱性のテストの結果からわかるように良好な耐熱性を有しているが、さらに2h熱水処理を行ったところ強度が急激に低下し強度保持率は非常に低い値となった。

【0074】(比較例2)PLLAとPDLAをブレンド

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.